

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift

10 DE 198 42 071 A 1

51 Int. Cl.⁷:

A 61 K 7/13

D 06 P 3/04

D 06 P 3/14

21 Aktenzeichen: 198 42 071.4

22 Anmeldetag: 15. 9. 1998

43 Offenlegungstag: 16. 3. 2000

DE 198 42 071 A 1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

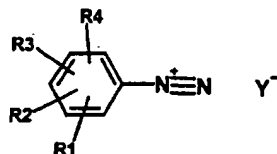
72 Erfinder:
Möller, Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE; Höffkes,
Horst, Dr., 40595 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern unter Verwendung von stabilen Diazoniumsalzen

57 Es wird ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, beansprucht, worin
A) mindestens ein stabiles Diazoniumsalz mit der Formel I oder dessen physiologisch verträgliches Salz,

in einem einstufigen Verfahren auf die Faser aufgebracht wird.



(I)

in der R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Alkoxygruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₄)-alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine Sulfogruppe, eine Carboxygruppe, eine Aminogruppe, die durch eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, Hydroxyalkylgruppe, eine C₁-C₄-Acylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Benzolgruppe substituiert oder Bestandteil eines Heterocyclus sein kann, oder eine (C₁-C₄)-Acylgruppe, wobei auch zwei der Reste einen ankondensierten Benzolring bilden können und eine ggf. substituierte Phenylgruppe sein kann, oder gemeinsam mit dem N-Atom einen heterocyclischen Ring bilden, bedeuten,
ggf. in Kombination mit einer Verbindung ausgewählt aus Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, und/oder aromatischen Hydroxyverbindungen und/oder CH-aktiven Verbindungen,

DE 198 42 071 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin stabile Diazoniumsalze als färbende Komponente eingesetzt werden.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 2,4-diaminophenoxyethanol, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin und 5-Methylresorcin.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgegeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248-250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264-267 (Oxidationsfarbstoffe), sowie das "Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i. a. unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2 , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Desweiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

Der Einsatz von Diazoniumsalzen zum Färben von keratinhaltigen Fasern ist aus dem Stand der Technik bekannt und wird beispielsweise in den Druckschriften CH-PS-630 254, DE 27 39227, FR-PS-78 05441 und DE-OS-27 57 866 beschrieben. In der CH-PS-630 254 und in der DE-OS-39 227 werden als Kupplungskomponenten stickstoffhaltige Heterocyclen eingesetzt. In der FR-PS-78 05441 ist die Kupplungskomponente ein Arylamid-Derivat von Acetaldehyd. Aus der DE-OS-27 57 866 sind als Kupplungskomponenten Naphthylverbindungen bekannt.

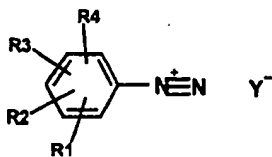
In den in genannten Druckschriften werden die Diazoniumsalze in Gegenwart von geeigneten Kupplungskomponenten eingesetzt. Das Färbeverfahren wird derart durchgeführt, daß die zu färbende keratinhaltige Faser zunächst mit der Kupplungskomponente vorbehandelt wird, indem man die Kupplungskomponente einige Zeit auf die Faser einwirken läßt. Anschließend wird in einem zweiten Schritt das Diazoniumsalz aufgebracht. Das zweistufige Verfahren ist arbeitsaufwendig und zeitintensiv.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, das in wenigen Arbeitsgängen auf die Faser aufgebracht werden kann und hinsichtlich der Farbtiefe, der Grauabdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ den sonst üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel wie z. B. H_2O_2 angewiesen zu sein. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die in der Formel I dargestellten stabilen Diazoniumsalze auch in einstufigen Verfahren sowohl als direktziehende Färbemittel als auch in Kombination mit Kupplungskomponenten zum Färben von keratinhaltigen Fasern eingesetzt werden können. Es werden Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe erhalten. Der Einsatz von oxidierenden Agentien ist nicht erforderlich, er soll jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin

A) worin mindestens ein stabiles Diazoniumsalz mit der Formel 1 oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



(I)

in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine (C_1-C_4) -Alkylgruppe, eine (C_1-C_4) -Alkoxygruppe, eine Hydroxy- (C_1-C_4) -alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine Sulfogruppe,

eine Carboxygruppe, eine Aminogruppe, die durch eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, Hydroxyalkylgruppe, eine C₁-C₄-Acylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Benzolgruppe substituiert oder Bestandteil eines Heterocyclus sein kann, oder eine (C₁-C₄)-Acylgruppe, wobei auch zwei der Reste einen ankondensierten Benzolring bilden können und eine ggf. substituierte Phenylgruppe sein kann, oder gemeinsam mit dem N-Atom einen heterocyclischen Ring bilden, bedeuten,

B) ggf. in Kombination mit einer Verbindung ausgewählt aus Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, und/oder aromatischen Hydroxyverbindungen und/oder CH-aktiven Verbindungen, in einem einstufigen Verfahren auf die Fasern aufgebracht wird.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten stabilen Diazoniumsalze mit der Formel I sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4-Diazo-phenylaminsulfat (Variaminblausalz RT), 4-Diazo-4'-methoxydiphenylaminchlorid (Variaminblausalz B), 4-Diazo-3,2'-dimethylazobenzolsulfat (Echtgranatsalz GBC), 2-Methoxy-4-nitrobenzoldiazonium-naphthalin-1,5-disulfonat, 4-Diazo-2, 5-dimethoxy-4'-nitroazobenzolchlorid-Zinkchlorid-Doppelsalz (Echtschwarzsatz K), 2,5-Dimethoxy-4-benzoylaminophenyldiazoniumchlorid (Echtblausatz RR), 2-Methoxy-4-nitrobenzol-diazonium-1,5-naphthalindisulfonat (Echtrotsatz B), 4-Chlor-2-nitrobenzoldiazoniumchlorid-Zinkchlorid-Doppelsatz (Echtrotsatz 3 GL), 5-Chlor-2-methoxybenzoldiazoniumchlorid-Zinkchlorid-Doppelsatz (Echtrotsatz RC), 4-Benzamido-2-methoxy-5-methylbenzoldiazonium-chlorid-Zinkchlorid-Doppelsatz (Echtvioletsatz B), 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfonsäure, Na-Salz der 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfonsäure und deren beliebigen Gemischen.

Diese Substanzen sind literaturbekannt oder im Handel erhältlich.

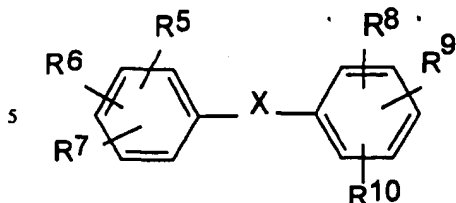
Die voranstehend genannten stabilen Diazoniumsalze mit der Formel I werden vorzugsweise im erfindungsgemäßen Verfahren in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, verwendet.

Werden die stabilen Diazoniumsalze mit der Formel I im erfindungsgemäßen Verfahren als einziges Färbemittel eingesetzt werden Färbungen im Braunbereich erhalten. Färbungen mit noch erhöhter Brillanz und verbesserten Echtheitseigenschaften (Lichtechtheit, Waschechtheit, Reibechtheit), vor allem im Gelb-, Orange-, Braun- und Schwarzbereich werden erzielt, wenn die Verbindungen mit der Formel I gemeinsam mit den als Komponente B bezeichneten Verbindungen verwendet werden. Dies sind einerseits Verbindungen, die für sich alleine keratinhaltige Fasern nur schwach färben und erst gemeinsam mit den Diazoniumsalzen der Formel I brillante Färbungen ergeben. Andererseits sind darunter aber auch Verbindungen, die bereits als Oxidationsfarbstoffvorprodukte eingesetzt werden.

Die Verbindungen der Komponente B können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können auch mehrere verschiedene stabile Diazoniumsalze der Formel I gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Verbindungen der Komponente B gemeinsam verwendet werden. Unter diese Ausführungsform fällt auch die Verwendung von solchen Substanzen, die Reaktionsprodukte von stabilen Diazoniumsalzen der Formel I mit den genannten Verbindungen der Komponente B darstellen. Die Verbindungen mit der Formel I und die fakultativ eingesetzten Verbindungen der Komponente B werden erfindungsgemäß in einem einstufigen Verfahren auf die Faser aufgebracht. Das bedeutet, die Komponenten werden gleichzeitig aufgebracht, ohne daß die Vorbehandlung der Faser mit einer der Komponenten Komponente erforderlich ist.

Geeignete Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe als Komponente B sind z. B. primäre aromatische Amine wie N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilindihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o-, p-Phenylendiamin, o-Toluyldiamin, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethoxy)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 3,4-Methylendioxy-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoessäure, -phenylessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxybenzoessäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, aromatische Nitrile, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 4-Nitro-1,3-phenylendiamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel II dargestellt sind



(II)

in der R^5 für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkoxy- oder C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-4} -alkylgruppen substituiert sein kann, steht, R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} für Wasserstoff, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, C_{1-4} -Aminoalkyl- oder C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-4} -alkylgruppen substituiert sein kann, stehen, und X für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel III



in der Y eine direkte Bindung, eine CH_2 - oder $CHOH$ -Gruppe bedeutet, Z und Z' unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, eine NR^{13} -Gruppe, worin R^{14} Wasserstoff, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Hydroxy- C_{1-4} -alkylgruppe bedeutet, die Gruppe $O-(CH_2)_p-NH$ oder $NH-(CH_2)_{p'}-O$, worin p und p' 2 oder 3 sind, stehen und

o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4-Amino-4'-dimethylaminostilben, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1,4-phenyldiamin.

Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen sind z. B. 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diamino-, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Aminochinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Aminobenzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z. B. 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenylethylsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,6-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure-Na-Salz, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

Als CH-aktive Verbindungen können beispielhaft genannt werden 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, Fischersche Base (1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin), 2,3-Dimethylbenzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl-2-chinaldiniumiodid, 1-Methyl-2-chinaldiniumiodid Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.

Die Verbindungen der Komponente B werden besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, 2-Chlor-p-phenyldiamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin, 4-Aminophenol, p-Phenyldiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 2-Methyl-5-amino-3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Aminomethyl-4-amino-, 2-Hydroxymethyl-4-amino-, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Diaminobenzoesäure, 2,5-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin, 1-Naphthol, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,6-, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure, Na-Salz, sowie deren mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salze.

Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z. B. H_2O_2 , kann dabei verzichtet werden. Es kann jedoch u. U. wünschenswert sein, im erfindungsgemäßen Verfahren zur Erzielung der Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhal-

tige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist H_2O_2 .

In einer bevorzugten Ausführungsform werden im erfindungsgemäßen Verfahren zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z. B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie Pikraminsäure 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 4-N-Ethyl-1,4-bis(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid und 1-Methyl-3-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol. Im erfindungsgemäßen Verfahren gemäß dieser Ausführungsform werden die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Färbemittel, eingesetzt.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können im erfindungsgemäßen Verfahren, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten eingesetzt werden, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxischen, ausgeschlossen werden müssen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ergibt bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter $45^{\circ}C$ intensive Färbungen. Es eignet sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar werden die einzelnen Komponenten üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Komponenten in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können im erfindungsgemäßen Verfahren alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe eingesetzt werden. In vielen Fällen ist mindestens ein Tensid enthalten, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylster mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2 bis 15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8 - C_{22} -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^{(-)}$ - oder $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8-18} -

Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- 10 – Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂₋₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈₋₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- 15 – Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

25 Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

30 Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® S 18 erhältliche Stearylamidopropyltrimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepanox® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

35 Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat® 100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

40 Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeogter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- 50 – nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Ninylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- 55 – zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- 60 – anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymer,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionien und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Töne wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- 65 – Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,

- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephale, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutyl- und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone, Olamine und Zink-Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Hamstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mittel in für diesen Zweck üblichen Mengen verwendet, z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Für das Färbergebnis kann es vorteilhaft sein, Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valerate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40, mmol bezogen auf 100 g des gesamten eingesetzten Färbemittels, enthalten.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbzubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 9.

Üblicherweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren die Komponenten sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen.

Die stabilen Diazoniumsalze der Formel I und die Verbindungen der Komponente B werden erfindungsgemäß in einer Verfahrensstufe auf das Haar aufgebracht, d. h. die Komponenten werden gemeinsam oder nacheinander, aber ohne Vorbehandlung der Faser durch eine der Komponenten aufgebracht. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung wird dadurch jedoch nicht ausgeschlossen.

Die stabilen Diazoniumsalze der Formel I und die Verbindungen der Komponente B werden vorzugsweise getrennt gelagert, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Werden die Komponenten in einer flüssigen Zubereitung zusammen gelagert, so sollte diese zur Verminderung einer Reaktion der Komponenten weitgehend wasserfrei sein. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (50 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

Beispiele

Herstellung einer Färbelösung

Es wurde eine Aufschlämmung von 10 mMol eines stabilen Diazoniumsalzes der Formel I, 10 mMol eines Oxidationsfarbstoffvorproduktes, 10 mMol Natriumacetat und einen Tropfen einer 20%igen Fettalkylethersulfat-Lösung in 100 ml Wasser bereitet. Die Aufschlämmung wurde kurz auf ca. 80°C erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, der pH-Wert wurde anschließend auf 6 eingestellt.

In diese Färbelösung wurde bei 30°C 30 Minuten lang eine Strähne zu 90% ergrauten, nicht vorbehandelten Menschenhaares eingebracht. Die Strähne wurde dann 30 Sek. mit lauwarmem Wasser gespült, mit warmer Luft getrocknet und anschließend ausgekämmt.

Die jeweiligen Farbnuancen und Farbtiefen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

-: keine oder eine sehr blasse Ausfärbung

(+): schwache Intensität

+: mittlere Intensität

++(+): mittlere bis starke Intensität

+++: starke Intensität

++(+): starke bis sehr starke Intensität

+++ : sehr starke Intensität

Tabelle 1

Ausfärbungen mit 2,5-Dimethoxy-4-benzoylaminophenyldiazoniumchlorid (Echtblausalz RR)

Reaktant	pH-Wert	Farbe	Intensität
—	6,0	orangebraun	++
2,5-Diaminotoluol x H ₂ SO ₄	6,0	mittelbraun	++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H ₂ SO ₄	6,0	gelborange	++(+)
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4HCl	6,0	graubraun	++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	6,0	orangebraun	++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol H ₂ SO ₄	6,0	mittelbraun	++
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2HCl	6,0	hellbraun	+
N,N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x H ₂ SO ₄	6,0	dunkelviolet	++(+)
4,4'-Diaminodiphenylamin x H ₂ SO ₄	6,0	graubraun	++
3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin x 2HCl	6,0	mittelbraun	++(+)

Tabelle 2

Ausfärbungen mit 2,5-Dimethoxy-4-benzoylaminophenyldiazoniumchlorid (Echtblausalz RR)

Reaktant	pH-Wert	Farbe	Intensität
—	9,0	Orangebraun	++(+)
2,5-Diaminotoluol x H ₂ SO ₄	9,0	mittelbraun	++(+)
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4HCl	9,0	graubraun	++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	9,0	orangebraun	+
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H ₂ SO ₄	9,0	mittelbraun	++(+)
N,N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x H ₂ SO ₄	9,0	graubraun	++(+)
4,4'-Diaminodiphenylamin x H ₂ SO ₄	9,0	dunkelviolet	++(+)

Tabelle 3

Ausfärbungen mit 4-Diazo-diphenylaminsulfat (Variaminblausalz RT)

Reaktant	pH-Wert	Farbe	Intensität
--	4,0	Braungelb	++
2,5-Diaminotoluol x H ₂ SO ₄	4,0	Dunkelbraun	++(+)
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H ₂ SO ₄	4,0	mittelbraun	+
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	4,0	dunkelbraun	+++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	4,0	dunkelbraun	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H ₂ SO ₄	4,0	gelbbraun	+(+)
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2HCl (Oxamitol) 1:1	4,0	orangebraun	+(+)
N,N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x H ₂ SO ₄ 1:1	4,0	dunkelbraun	++(+)
4,4'-Diaminodiphenylamin x H ₂ SO ₄	4,0	mittelbraun	++
3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin x 2HCl	4,0	braunschwarz	+++

Tabelle 4

Ausfärbungen mit 4-Diazo-4'-methoxydiphenylaminchlorid (Variaminblausalz B)

Reaktant	pH-Wert	Farbe	Intensität
--	6,0	orangebraun	++
2,5-Diaminotoluol x H ₂ SO ₄	6,0	Dunkelbraun	++(+)
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H ₂ SO ₄	6,0	Dunkelorange- braun	++(+)
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4HCl	6,0	dunkelgrau	+++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	6,0	schwarz	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H ₂ SO ₄	6,0	violett-dunkel- grau	++(+)
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2HCl	6,0	mittelbraun	+(+)
N,N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x H ₂ SO ₄	6,0	dunkelbraun	+++
4,4'-Diaminodiphenylamin x H ₂ SO ₄	6,0	dunkelbraun	++
3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin x 2HCl	6,0	schwarz	+++

Tabelle 5

Ausfärbungen mit 4-Diazo-4'-methoxydiphenylaminchlorid (Variaminblausalz B)

Reaktant	pH-Wert	Farbe	Intensität
--	9,0	braungelb	+
2,4-Diaminophenoxyethanol + x 2HCl	9,0	rostrot	+
1-Naphthol	9,0	rotbraun	++(+)
1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan	9,0	hellbraun	+(+)
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl 1:1	9,0	grauschwarz	+++
5-Amino-2-methyl-phenol	9,0	rotbraun	++
1,5-Dihydroxynaphthalin	9,0	dunkelviolett	++(+)
2-Amino-4-(2hydroxyethylamino)-anisol	9,0	braunrot	++
3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol	9,0	dunkelbraun-rot	+++
3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin 2HCl	9,0	schwarz	+++

Tabelle 6

Ausfärbungen mit 4-Diazo-3,2'-dimethylazobenzolsulfat (Echtgranatsalz GBC)

Reaktant	pH-Wert	Farbe	Intensität
--	6,0	braunorange	++
2,4-Diaminophenoxyethanol + x 2HCl	6,0	hellbraun	+
1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan	6,0	braungrau	++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	6,0	schwarzbraun	+++
2-Amino-4-(2hydroxyethylamino)-anisol	6,0	violettbraun	++(+)
3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol	6,0	gelb	+
3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin x 2HCl	6,0	schwarz	+++

Tabelle 7

Ausfärbungen mit 2-Methoxy-4-nitrobenzol-diazonium-1,5-naphthalindisulfonat (Echtrotsalz B)

Reaktant	pH-Wert	Farbe	Intensität
--	6,0	braunorange	++
2,5-Diaminotoluol x H ₂ SO ₄	6,0	braungelb	+(+)
Lehmans-Blau (2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol)	6,0	braungelb	+(+)
1,8-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4HCl	6,0	olivgrau	++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	6,0	orangebraun	++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x H ₂ SO ₄	6,0	mittelbraun	(+)+
3-Aminophenol-Hydrochlorid	6,0	braungelb	++
3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin x 2HCl	6,0	dunkelgrün	++(+)

Tabelle 8

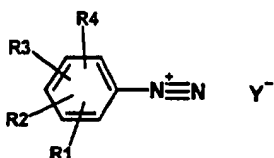
Ausfärbungen mit 4-Diazo-2,5-dimethoxy-4'-nitroazobenzolchlorid-Zinkchlorid-Doppelsalz (Echtschwarzsatz K),

Reaktant	pH-Wert	Farbe	Intensität
2,5-Diaminotoluol x H ₂ SO ₄	6,0	mittelbraun	++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin	6,0	braunorange	+(+)
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4HCl	6,0	dunkelgrau	++(+)
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	6,0	dunkelbraun	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H ₂ SO ₄	6,0	mittelbraun	+(+)
2-Aminomethyl-4-aminophenol x HCl	6,0	gelbbraun	+(+)
N,N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x H ₂ SO ₄	6,0	braungrau	+(+)
4,4'-Diaminodiphenylamin x H ₂ SO ₄	6,0	dunkelgrau	++(+)
3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin x 2HCl	6,0	schwarz	+++

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin

A) mindestens ein stabiles Diazoniumsalz mit der Formel I oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



(I)

in der R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Alkoxygruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₄)-alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine Sulfo-
gruppe, eine Carboxygruppe, eine Aminogruppe, die durch eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, Hydroxyalkylgruppe,
eine C₁-C₄-Acylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Benzolgruppe substituiert oder Bestandteil eines
Heterocyclus sein kann, oder eine (C₁-C₄)-Acylgruppe, wobei auch zwei der Reste einen ankondensierten
Benzolring bilden können und eine ggf. substituierte Phenylgruppe sein kann, oder gemeinsam mit dem N-
Atom einen heterocyclischen Ring bilden, bedeuten,

B) ggf. in Kombination mit einer Verbindung ausgewählt aus Verbindungen mit primärer oder sekundärer
Aminogruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocy-
clischen Verbindungen, und/oder aromatischen Hydroxyverbindungen und/oder CH-aktiven Verbindungen,
in einem einstufigen Verfahren auf die Faser aufgebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das stabile Diazoniumsalz mit der Formel I aus-
gewählt ist aus 4-Diazo-phenylaminsulfat (Variaminblausatz RT), 4-Diazo-4'-methoxydiphenylaminchlorid (Varia-
minblausatz B), 4-Diazo-3,2'-dimethylazobenzolsulfat (Echtgranatsatz GBC), 2-Methoxy-4-nitrobenzoldiazonium-
naphthalin-1,5-disulfonat (Echtrotsatz B), 4-Diazo-2,5-dimethoxy-4'-nitroazobenzolchlorid-Zinkchlorid-Doppel-
salz (Echtschwarzsatz K), 2,5-Dimethoxy-4-benzoylaminophenyldiazoniumchlorid (Echtblausatz RR), 2-Me-
thoxy-4-nitrobenzol-diazonium-1,5-naphthalindisulfonat, 4-Chlor-2-nitrobenzoldiazoniumchlorid-Zinkchlorid-
Doppelsatz (Echtrotsatz 3 GL), 5-Chlor-2-methoxybenzoldiazoniumchlorid-Zinkchlorid-Doppelsatz (Echtrotsatz
RC), 4-Benzamido-2-methoxy-5-methylbenzoldiazonium-chlorid-Zinkchlorid-Doppelsatz (Echtviolettsatz B), 2-
Diazo-1-naphthol-4-sulfonsäure, Na-Salz der 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfonsäure und beliebigen Gemischen der
voranstehenden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die stabilen Diazoniumsalze mit der
Formel I in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten
Färbemittels, enthalten sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B ausgewählt ist aus
primären oder sekundären Aminen aus der Gruppe, bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N-(2-Methoxy-
ethyl-), 2,3-, 2,4-, 2, 5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenyl-
endiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, o-, m-, p-Phenylendiamin,
2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Methyl-
amino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethyloxy)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-di-
chlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-
5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 2-Amino-4-(2-hy-
droxyethylamino)-, 4-Amino-2-aminomethyl-, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-

benzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoessäure, -phenylessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoessäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid, 2,4,5-Triaminophenol-trihydrochlorid, 2,4,6-Triaminoresorcintrihydrochlorid, 4,5-Diaminobrenzcatechinsulfat, 4,6-Diaminopyrogallol-dihydrochlorid, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechinsulfat, aromatische Nitrile, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 4-Nitro-1,3-phenylendiamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest wie 4,4'-Diaminostilben-dihydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl-tetrahydrochlorid, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan-tetrahydrochlorid, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan-tetrahydrochlorid, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]methylamin-trihydrochlorid,

stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 4,5,6-Triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2,3,4-Trimethylpyrrol, 2,4-Dimethyl-3-ethyl-pyrrol, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Aminochinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Aminobenzimidazol, -benzothiazol, 2, 5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 4-, 5-, 6-, 7-Hydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin, sowie jeweils aus den mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen,

aromatischen Hydroxyverbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylenedioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoessäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoessäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure, und CH-aktiven Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumiodid, 1,2,3,5-Tetramethylindolinium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,5-Tetramethylindolinium-methansulfonat, 2,3-Dimethylbenzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethylbenzothiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl(Methyl)-2-chinaldiniumiodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl(ethyl)thiobarbitursäure, Oxindol, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Aminophenol, p-Phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, 3,4-Methylenedioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Aminomethyl-4-amino-, 2-Hydroxymethyl-4-amino-, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-phenol, 3,4-Methylenedioxyphenol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,5-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin, 1-Naphthol, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,6-, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure-Na-Salz, sowie jeweils aus den vorzugsweise mit anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß direkt ziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel, eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Ammonium- oder Metallsalze ausgewählt aus der Gruppe der Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valerate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, zuzugeben werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidationsmittel, insbesondere H_2O_2 , in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A und ggf. B sowie weitere übliche kosmetische Inhaltsstoffe auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen werden.